

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-284053
 (43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.CI.

G01T 1/20
 G01T 7/00
 H01L 31/09

(21)Application number : 2000-060707

(71)Applicant :

HAMAMATSU PHOTONICS KK

(22)Date of filing : 12.02.1998

(72)Inventor :

MOTOME TAKUYA
 TAKABAYASHI TOSHIO
 SATO HIROTO

(30)Priority

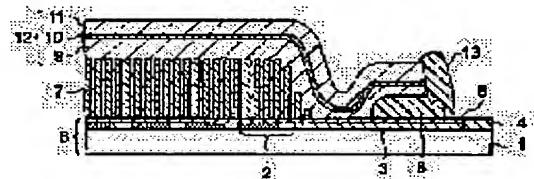
Priority number : 09030510 Priority date : 14.02.1997 Priority country : JP

(54) RADIATION DETECTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation detector element having a uniform protective film easy to produce for moisture proof of a scintillator.

SOLUTION: The radiation detector element comprises photo detector elements 2 arranged two-dimensionally on a board 1 and a scintillator 7 of CsI columnar crystals deposited on the detector elements 2. A parylene organic film 9 is formed, covering the top and side face of the scintillator 7 and extending to a board 1 part outside it, and the film 9 intrudes into at least top gaps among gaps of the columnar crystals of the scintillator 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3405706

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-24340

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.12.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3405706号
(P3405706)

(45) 発行日 平成15年5月12日 (2003.5.12)

(24) 登録日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 1 T 1/20

識別記号

F I
G 0 1 T 1/20D
B
E
A
A7/00
H 0 1 L 31/097/00
H 0 1 L 31/00

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-60707(P2000-60707)
 (62) 分割の表示 特願平10-535567の分割
 (22) 出願日 平成10年2月12日(1998.2.12)
 (65) 公開番号 特開2000-284053(P2000-284053A)
 (43) 公開日 平成12年10月13日(2000.10.13)
 審査請求日 平成12年3月6日(2000.3.6)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-30510
 (32) 優先日 平成9年2月14日(1997.2.14)
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000236436
 浜松ホトニクス株式会社
 静岡県浜松市市野町1126番地の1
 (72) 発明者 本目 卓也
 静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松
 ホトニクス株式会社内
 (72) 発明者 高林 敏雄
 静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松
 ホトニクス株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 宏人
 静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松
 ホトニクス株式会社内
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)
 審査官 岡▲崎▼ 輝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線検出素子

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の受光素子を基板上に1次元あるいは2次元に配列して受光部を形成した受光素子アレイと、

前記受光素子上に柱状結晶として堆積された放射線を光に変換するシンチレータ層と、

前記シンチレータ層の上面から側面を経て前記受光素子の前記シンチレータ層形成部の周囲の領域までを受光素子のパッシベーション膜に密着するように一括して覆い、前記柱状結晶の少なくとも上部の隙間に入り込むよう

にCVD法により直接、一体成形されている水分の侵入を遮断するためのポリパラキシリレン樹脂製の有機膜と、

を備えている放射線検出素子。

【請求項2】 前記有機膜は前記シンチレータ層の外側

2

で前記受光素子表面に密着固定されている請求項1記載の放射線検出素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、放射線検出素子、特に、医療用のX線撮影等に用いられる大面積の受光部を有する放射線検出素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 医療、工業用のX線撮影では、従来、X線感光フィルムが用いられてきたが、利便性や撮影結果の保存性の面から放射線検出素子を用いた放射線イメージングシステムが普及してきている。このような放射線イメージングシステムにおいては、複数の画素を有する放射線検出素子を用いて放射線による2次元画像データを電気信号として取得し、この信号を処理装置により処

理して、モニタ上に表示している。代表的な放射線検出素子は、1次元あるいは2次元に配列された光検出器上にシンチレータを配して、入射する放射線をシンチレータで光に変換して、検出する仕組みになっている。

【0003】典型的なシンチレータ材料であるCsIは、吸湿性材料であり、空気中の水蒸気（湿気）を吸収して溶解する。この結果、シンチレータの特性、特に解像度が劣化するという問題があった。

【0004】シンチレータを湿気から保護する構造とした放射線検出素子としては、特開平5-196742号公報に開示された技術が知られている。この技術では、シンチレータ層の上部に水分不透過性の防湿パリヤを形成することにより、シンチレータを湿気から保護している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この技術では、シンチレータ層外周部の防湿パリヤを放射線検出素子の基板に密着させることが難しく、特に、胸部X線撮影などに用いる大面積の放射線検出素子においては、外周部の長さが長いため、防湿パリヤがはがれやすくなつて、シンチレータ層が完全に密封されず、水分がシンチレータ層に侵入してその特性が劣化しやすいという欠点がある。

【0006】さらに、この技術では、薄膜層、光反射層を形成してから水分シール層を形成しているが、薄膜層、光反射層は上面のみに形成されているので、各層を形成する工程中におけるシンチレータ側面の防湿について考慮されていない。

【0007】また、この技術では、防湿パリヤの水分シール層は、シリコーンポッティング材等を液状の状態でシンチレータ層に塗工するか、放射線検出素子の受光面側に設置する窓材の内側にこのシリコーンポッティング材等を塗工した後、水分シール層の乾燥前にこの窓材をシンチレータ層上に設置することにより、水分シール層を固定する製造方法が開示されている。この製造方法では、水分シール層を表面形状が不規則なシンチレータ層上に均一に形成することが難しく、密着性が低下する可能性がある。この点は、特に、大面積の放射線検出素子で起こりやすい。

【0008】本発明は、上記の問題点に鑑みてシンチレータの防湿用に均一で製造が容易な保護膜を有する放射線検出素子を提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る放射線検出素子は、(1)複数の受光素子を基板上に1次元あるいは2次元に配列して受光部を形成した受光素子アレイと、(2)この受光素子上に柱状結晶として堆積された放射線を光に変換するシンチレータ層と、(3)このシンチレータ層の上面から側面を経て受光素子のシンチレータ層形成部の周囲の領域までを受

光素子のパッシベーション膜に密着するように一括して覆い、柱状結晶の少なくとも上部の隙間に入り込むよう¹⁰にCVD法により直接、一体成形されている水分の侵入を遮断するためのポリパラキシリレン樹脂製の有機膜と、を備えていることを特徴とする。

【0010】本発明によれば、シンチレータ層の上部および側面から受光素子表面のシンチレータ層形成部の周囲の領域までを覆うように有機膜がCVD法により一体成形されており、この有機膜はシンチレータ層の柱状結晶の上部隙間に入り込んでいるので、有機膜がシンチレータ層に密着し、耐久性が確保される。

【0011】この有機膜はシンチレータ層の外側で基板に密着固定されていることが好ましい。このようにすると、有機膜の周辺からの剥がれが好適に防止される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を図面に基づいて説明する。なお、理解を容易にするために各図面において同一の構成要素に対しては可能な限り同一の参照番号を附し、重複する説明は省略する。また、各図面における寸法、形状は実際のものとは必ずしも同一ではなく、理解を容易にするため誇張している部分がある。

【0013】図1は、本発明の一実施形態の上面図であり、図2はその外周辺部のA-A線拡大断面図である。

【0014】まず、図1、図2を参照して本実施形態の構成を説明する。絶縁性、例えばガラス製の基板1上に、光電変換を行う受光素子2が2次元上に配列されて、受光部を形成している。この受光素子2は、アモルファスシリコン製のフォトダイオード(PD)や薄膜トランジスタ(TFT)から構成されている。各行又は各列の受光素子2の各々は、信号読み出し用の信号線3により電気的に接続されている。外部回路(図示していない)へ信号を取り出すための複数のボンディングパッド4は、基板1の外周辺、例えば隣接する2辺、に沿って配置されており、信号線3を介して対応する複数の受光素子2に電気的に接続されている。受光素子2及び信号線3上には、絶縁性のパッシベーション膜5が形成されている。このパッシベーション膜5には、窒化シリコン、又は酸化シリコンを用いることが好ましい。一方、ボンディングパッド4は、外部回路との接続のために露出されている。以下、この基板及び基板上の回路部分を受光素子アレイ6と呼ぶ。

【0015】受光素子アレイ6の受光部上には、入射した放射線を可視光に変換する柱状構造のシンチレータ7が形成されている。シンチレータ7には、各種の材料を用いることができるが、発光効率が良いT1ドープのCsI等が好ましい。また、受光素子アレイ6の受光部の外周を囲み、ボンディングパッドの内側位置には、細長い棒状に形成された樹脂製の樹脂枠8が配置されている。この樹脂枠8には、シリコン樹脂である信越化学製

のK J R 651あるいはK E 4897、東芝シリコン製T S E 397、住友3M製D Y M A X 625T等を用いることが好ましい。これらは、半導体素子の機械的、電気的保護のための表面処理用に広く用いられており、後述する上部に形成される保護膜12との密着性も高いからである。

【0016】樹脂枠8の枠内のシンチレータ7上には、いずれもX線を透過し、水蒸気を遮断する第1の有機膜9と、無機膜10と、第2の有機膜11とがそれぞれ積層されて保護膜12を形成している。

【0017】第1の有機膜9と第2の有機膜11には、ポリパラキシリレン樹脂（スリーボンド社製、商品名パリレン）、特にポリパラクロロキシリレン（同社製、商品名パリレンC）を用いることが好ましい。パリレンによるコーティング膜は、水蒸気及びガスの透過が極めて少なく、撥水性、耐薬品性も高いほか、薄膜でも優れた電気絶縁性を有し、放射線、可視光線に対して透明であるなど有機膜9、11にふさわしい優れた特徴を有している。パリレンによるコーティングの詳細については、スリーボンド・テクニカルニュース（平成4年9月23日発行）に記されており、ここでは、その特徴を述べる。

【0018】パリレンは、金属の真空蒸着と同様に真空中で支持体の上に蒸着する化学的蒸着（CVD）法によってコーティングすることができる。これは、原料となるジパラキシリレンモノマーを熱分解して、生成物をトルエン、ベンゼンなどの有機溶媒中で急冷しダイマーと呼ばれるジパラキシリレンを得る工程と、このダイマーを熱分解して、安定したラジカルパラキシリレンガスを生成させる工程と、発生したガスを素材上に吸着、重合させて分子量約50万のポリパラキシリレン膜を重合形成させる工程からなる。

【0019】パリレン蒸着と金属の真空蒸着には、2つの大きな違いがある。まず、パリレン蒸着時の圧力は、金属真空蒸着の場合の圧力0.001トールに比べて高い0.1～0.2トールであること、そして、パリレンの蒸着の適応係数が金属蒸着の適応係数1に比べて2桁から4桁低いことである。このため、蒸着時には、単分子膜が被着物全体を覆った後、その上にパリレンが蒸着していく。したがって、0.2μm厚さからの薄膜をピンホールのない状態で均一な厚さに生成することができ、液状では不可能だった鋭角部やエッジ部、ミクロンオーダーの狭い隙間へのコーティングも可能である。また、コーティング時に熱処理等を必要とせず、室温に近い温度でのコーティングが可能なため、硬化に伴う機械的応力や熱歪みが発生せず、コーティングの安定性にも優れている。さらに、ほとんどの固体材料へのコーティングが可能である。

【0020】また、無機膜10にはX線透過性であれば、可視光に対しては、透明、不透明、反射性などの各

種の材料を用いることができ、Si、Ti、Crの酸化膜や金、銀、アルミなどの金属薄膜が使用できる。特に、可視光に対して反射性の膜を用いると、シンチレータ7で発生した蛍光が外に漏れるのを防ぎ感度を上昇させる効果があるので好ましい。ここでは、成形が容易なAlを用いた例について説明する。Al自体は空気中で腐食しやすいが、無機膜10は、第1の有機膜9及び第2の有機膜11で挟まれているため、腐食から守られている。

【0021】この保護膜12は、前述したパリレンコーティングによって形成されるが、CVD法によって形成されるため、受光素子アレイ6の表面全体を覆うように形成される。そのため、ボンディングパッド4を露出させるためには、ボンディングパッド4より内側でパリレンコーティングで形成された保護膜12を切断して、外部の保護膜12を除去する必要がある。後述するように、樹脂枠8の枠部分の略中心付近で保護膜12を切断することにより、保護膜12の外周部は樹脂枠8によって固定されるので、保護膜12が外周部からはがれるのを防止することができる。さらに、この保護膜12の外周部は、被覆樹脂13によってその下の樹脂枠8とともにコーティングされている。被覆樹脂13には、保護膜12及び樹脂枠8への接着性が良好な樹脂、例えば例えばアクリル系接着剤である協立化学産業株式会社製WORLDRock No. 801-SET2(70,000cPタイプ)を用いることが好ましい。この樹脂接着剤は、100mW/cm²の紫外線照射により約20秒で硬化し、効果皮膜は柔軟かつ十分な強度を有し、耐湿、耐水、耐電触性、耐マイグレーション性に優れており、各種材料、特にガラス、プラスチック等への接着性が良好で、被覆樹脂13として好ましい特性を有する。あるいは、樹脂枠8と同じシリコン樹脂を用いてもよい。または、樹脂枠8にこの被覆樹脂13とおなじアクリル系接着剤を用いてもよい。

【0022】次に、図3～図11を参照して、この実施形態の製造工程について説明する。図3に示されるような受光素子アレイ6の受光面上に図4に示されるように、TlをドープしたCsIの柱状結晶を蒸着法によつて600μmの厚さだけ成長させてシンチレータ7層を形成する。

【0023】一方、図5に示されるように受光部と受光素子アレイのそれぞれの外周の間で、ボンディングパッド4の内側のパッシバーション膜5上に受光部の外辺に沿って樹脂枠8が幅1mm、高さ0.6mmの細長い枠状に形成される。この枠形成には、例えば、岩下エンジニアリング製AutoShooter-3型のような自動X-Yコーティング装置を用いるとよい。この時に、上部に形成される第1の有機膜9との密着性をさらに向上させるため、樹脂枠8の表面を粗面処理すればより好ましい。粗面処理としては、筋をいれたり、表面に多数の小さなくぼみを

形成する処理がある。

【0024】シンチレータ7層を形成するCsIは、吸湿性が高く、露出したままにしておくと空気中の水蒸気を吸湿して溶解してしまう。そこで、これを防止するために、図6に示されるように、CVD法により厚さ10μmのパリレンで基板全体を包み込んで第1の有機膜9を形成する。CsIの柱状結晶には隙間があるが、パリレンはこの狭い隙間にある程度入り込むので、第1の有機膜9は、シンチレータ7層に密着する。さらに、パリレンコーティングにより、凹凸のあるシンチレータ7層表面に均一な厚さの精密薄膜コーティングが得られる。また、パリレンのCVD形成は、前述したように、金属蒸着時よりも真空度が低く、常温で行うことができるため、加工が容易である。

【0025】さらに、図7に示されるように、入射面側の第1の有機膜9表面に0.2μm厚さのAl膜を蒸着法により積層して無機膜10を形成する。そして、再度CVD法により、パリレンを基板全体の表面に10μm厚さで被覆して第2の有機膜11を形成する(図8参照)。この第2の有機膜11には、無機膜10の腐蝕による劣化を防ぐ。

【0026】こうして形成した保護膜12を樹脂枠8の長手方向に沿ってカッター14で切断する(図9参照)。樹脂枠8で凸部が形成されているため、切断箇所の確認が容易なほか、樹脂枠8の厚みの分だけカッター14を挿入する際の余裕があるため、樹脂枠8の下にある信号線3を傷つけるおそれがなくなり、加工が簡単にになり、製品の歩留まりが向上する。そして、この切断部から外側及び入射面裏側の保護膜12を除去して、外部回路との接続用のボンディングパッド4を露出させる(図10参照)。

その後、保護膜12の外周部と露出した樹脂枠8を覆うようにアクリル樹脂からなる被覆樹脂13でコーティングして紫外線照射により、被覆樹脂13を硬化させる(図11参照)。

【0027】ここで、一般にパッシベーション膜5と第1の有機膜9は、密着性が悪い。しかし、本実施形態の構造によれば、第1の有機膜9とパッシベーション膜5との間に双方と密着する樹脂枠8を介しているため、第1の有機膜9が樹脂枠8によりパッシベーション膜5に密着する。また、被覆樹脂13を設けなくとも、保護膜12は、樹脂枠8を介して受光素子アレイ12に密着するが、被覆樹脂13を形成すれば、第1の有機膜9を含む保護膜12が樹脂枠8と被覆樹脂13に挟み込まれて固定されるので、受光素子アレイ6上への保護膜12の密着性がより一層向上して好ましい。したがって、保護膜12によりシンチレータ7が密封されるので、シンチレータ7への水分の侵入を確実に防ぐことができ、シンチレータ7の吸湿劣化による素子の解像度低下を防ぐことができる。

【0028】続いて、本実施形態の動作を図1、図2に

より、説明する。入射面側から入射したX線(放射線)は、第1の有機膜9、無機膜10、第2の有機膜11の全てを透過してシンチレータ7に達する。このX線は、シンチレータ7で吸収され、X線の光量に比例した可視光が放射される。放射された可視光のうち、X線の入射方向に逆行した可視光は、第1の有機膜9を透過して、無機膜10で反射される。このため、シンチレータ7で発生した可視光はほとんど全てが、パッシベーション膜5を経て受光素子2に入射する。このため、効率の良い高感度の測定が可能となる。

【0029】各々の受光素子2では、光電変換により、この可視光の光量に対応する電気信号が生成されて一定時間蓄積される。この可視光の光量は入射するX線の光量に対応しているから、つまり、各々の受光素子2に蓄積されている電気信号は、入射するX線の光量に対応することになり、X線画像に対応する画像信号が得られる。受光素子2に蓄積されたこの画像信号を信号線3を介してボンディングパッド4から順次読み出すことにより、外部に転送し、これを所定の処理回路で処理することにより、X線像を表示することができる。

【0030】以上の説明では、保護膜12としてパリレン製の第1の有機膜9、11の間に無機膜10を挟み込んだ構造のものについて説明したが、第1の有機膜9と第2の有機膜11の材料は異なるものでも良い。また、無機膜10として腐蝕に強い材料を使用しているような場合は、第2の有機膜11自体を設けなくてもよい。

【0031】また、ここでは、樹脂枠8と被覆樹脂13が受光素子アレイ6の受光素子2部分の外側のパッシベーション膜5上に形成されている例を説明したが、受光素子2とボンディングパッド4が近接している場合には、その境界部分に樹脂枠8を形成するのは困難である。ボンディングパッド4を確実に露出させ、かつ保護膜12の周囲を被覆樹脂13で確実にコーティングするためには、樹脂枠8および被覆樹脂13の位置を受光素子2側にずらすことが好ましい。そのためには、シンチレータ7を受光素子2上の全面に形成するのではなく、ボンディングパッド4近傍の画素を除いた有効画面領域の受光素子2上に形成する。そして、有効画面領域の外側、つまり無効画素上に樹脂枠8を形成した上で、形成したシンチレータ7の層全部を覆い、樹脂枠8に達するよう保護膜12を形成する。その後、樹脂枠8の長手方向に沿って保護膜12を切断し、有効画面領域外の保護膜12を除去し、樹脂枠8に沿って保護膜12の縁を被覆樹脂13によりコーティングすればよい。この場合、ボンディングパッド4近傍の画素は樹脂枠8と被覆樹脂13で覆われるか、前面にシンチレータ7が存在しないので、その放射線に対する感度が低下し、結果としてこれらの画素は使用できず受光素子2の有効画素数、有効画面面積が減少することとなるが、受光素子2が大画面で全画素数が多い場合には、無効画素の比率は少な

く、素子の構成によっては製作が容易になるメリットがある。

【0032】次に、図12、図13を参照して本発明の別の実施形態について説明する。図12はこの実施形態の放射線検出素子の上面図であり、図13はそのB-B線拡大断面図である。この素子の基本的な構成は、図1および図2に示される実施形態の素子と同一であり、相違点のみを以下、説明する。

【0033】図12、図13に示されるこの実施形態では、保護膜12は受光素子アレイ6の受光面側および裏面側の前面に形成されており、ボンディングアレイ4部分のみが露出されている。そして、露出されたボンディングアレイ4部分を用むように、樹脂枠8が形成されており、この樹脂枠8上で保護膜12の境界（縁）に沿って被覆樹脂13がコーティングされている。本実施形態でも、ボンディングパッド4部が確実に露出されるとともに、保護膜12は樹脂枠8と被覆樹脂13により受光素子アレイ6に確実に密着されるのでシンチレータ7層が密封されて、吸湿による劣化を防止することができる。

【0034】これは特にボンディングパッド4部が小さいCCDやMOS型の撮像素子の場合に保護膜のはがれを引き起こすおそれのある境界部分である縁部分の長さを減らすことができ有効である。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、吸湿性の高いシンチレータを保護するために、シンチレータを覆ってパリレン等からなる有機膜が形成されており、保護膜の役割を果たす。この有機膜は柱状結晶からなるシンチレータ層の柱状結晶の上部隙間に入り込んで形成されているのでシンチレータ層とが密着し、耐湿性が向上する。そして、シンチレータ層の上部を覆ってい

る有機膜でさらにシンチレータ層の側面も覆っているので、次工程で無機膜を形成する場合においても、シンチレータ層が好適に防湿され、より放射線検出素子の信頼性を向上させられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の上面図である。

【図2】図1のA-A線拡大断面図である。

【図3】図1の実施形態の製造工程を示す図である。

【図4】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図5】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図6】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図7】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図8】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図9】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図10】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

【図11】図1の実施形態の製造工程の続きを示す図である。

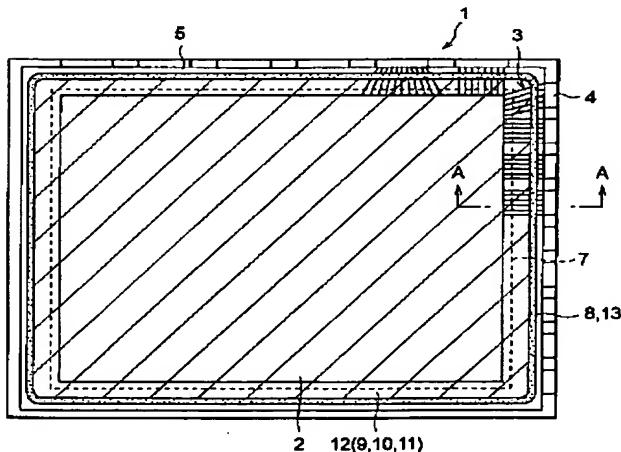
【図12】本発明の別の実施形態の上面図である。

【図13】図12のB-B線拡大断面図である。

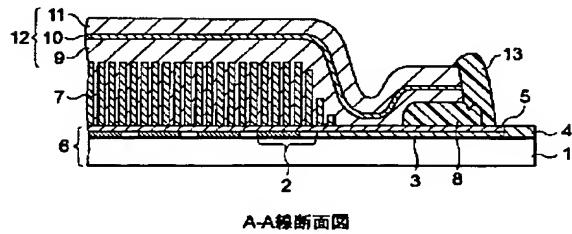
【符号の説明】

1…基板、2…受光素子、3…信号線、4…ボンディングパッド、5…パッシバーション膜、6…受光素子アレイ、7…シンチレータ、8…樹脂枠、9、11…有機膜、10…無機膜、12…保護膜。

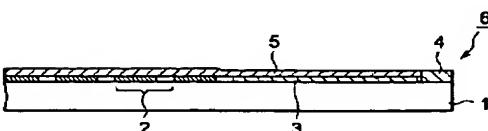
【図1】



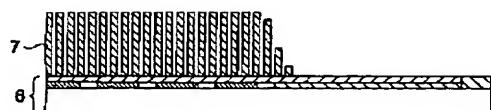
【図2】



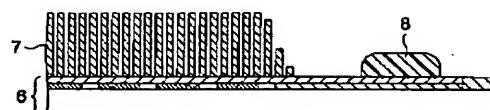
【図3】



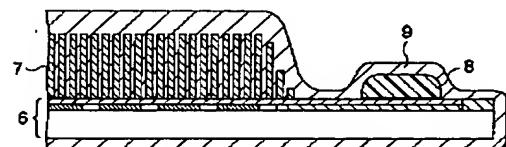
【図4】



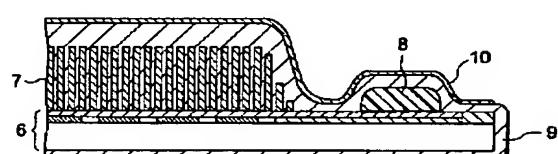
【図5】



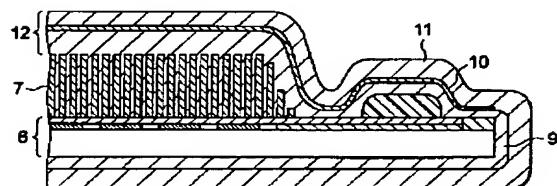
【図6】



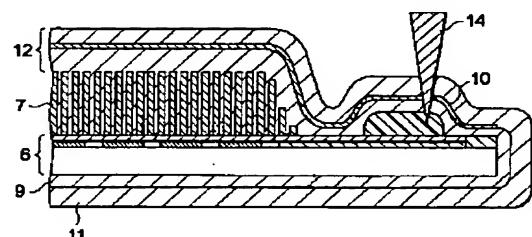
【図7】



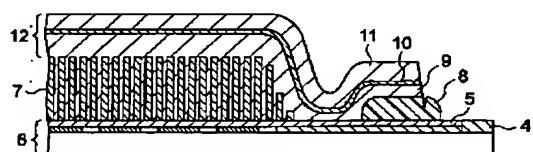
【図8】



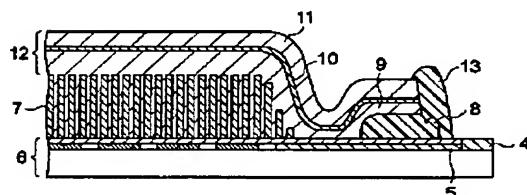
【図9】



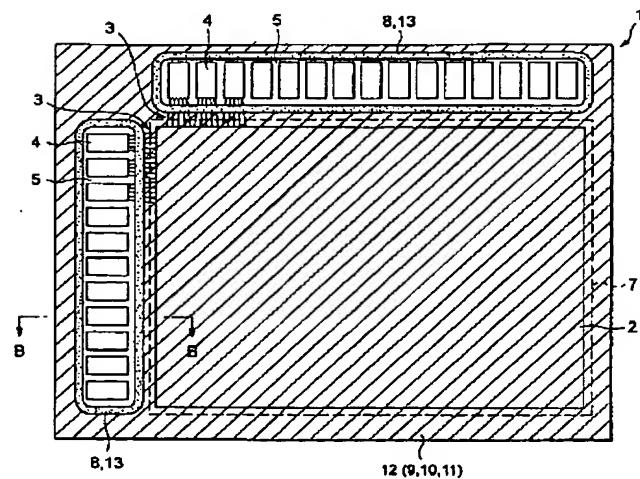
【図10】



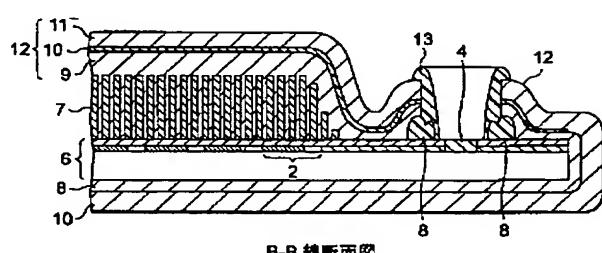
【図11】



【図12】



【図13】



B-B 線断面図

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平5-196742 (JP, A)
特開 平5-107362 (JP, A)
特開 昭62-73538 (JP, A)
特開 昭63-215987 (JP, A)
特開 平5-93780 (JP, A)
特開 平7-238281 (JP, A)
特開 平4-174400 (JP, A)
国際公開98/36290 (WO, A1)
米国特許4803366 (US, A)

(58)調査した分野(Int.C1.7, DB名)
C01T 1/20
C01T 7/00
H01L 31/09